



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 04 817.0

Anmeldetag: 06. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur verbesserten Herstellung von Ppropf-polymerisaten

IPC: C 08 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

Verfahren zur verbesserten Herstellung von Pffropfpolymerisaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von
5 Pffropfpolymeren vom ABS-Typ unter Verwendung der Raman-Spektroskopie zur
Ermittlung von Abweichungen vom vorgegebenen Sollreaktionsverlauf.

Pffropfpolymere vom ABS-Typ sind Zweiphasenkunststoffe aus einem thermo-
plastischen Copolymerisat harzbildender Monomerer z.B. Styrol und Acrylnitril,
10 sowie mindestens einem Pffropfpolymerisat, welches erhältlich ist durch Polymeri-
sation eines oder mehrerer harzbildender Monomerer, z.B. der oben genannten, in
Gegenwart eines Kautschuks, z.B. Butadien homo- oder -copolymerisat als Pffropf-
grundlage.

Der Begriff Pffropfpolymere vom ABS-Typ umfasst im Rahmen der vorliegenden
Erfindung auch solche Zusammensetzungen, in denen diese Bestandteile ganz oder
teilweise durch analoge Bestandteile ersetzt wurden. Beispiele für analoge Bestand-
teile für Styrol sind z.B. α -Methylstyrol, Chlorstyrol, Vinyltoluol, p-Methylstyrol
oder tert.-Butylstyrol. Beispiele für analoge Bestandteile für Acrylnitril sind z.B.
20 Methacrylnitril, Ethacrylnitril, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid. Ein
analoger Bestandteil für Butadien ist z.B. Isopren.

Pffropfpolymere vom ABS-Typ und Verfahren zu ihrer Herstellung sind im Prinzip
bekannt (siehe z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, VCH
25 Weinheim, 1992). Diese Pffropfpolymerisate können z.B. durch Polymerisation in
Lösung oder nach dem sogenannten Masseverfahren sowie durch Polymerisation in
Gegenwart von Wasser (Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation) her-
gestellt werden.

30 In den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wird in der Regel versucht,
unter Konstanthalten möglichst vieler Prozessparameter (wie z.B. Temperatur,

Monomerenzufuhrprofil, Druck usw.) einen möglichst einheitlichen Reaktionsverlauf und damit Produkte mit möglichst reproduzierbaren vorteilhaften Eigenschaften zu erzielen.

5 Auf großtechnischer Ebene ist die Einhaltung der Prozessparameter jedoch keine Garantie für die absolute Reproduzierbarkeit des Verfahrens und für den Erhalt von Produkten mit vorgegebenen Eigenschaften. Das Reaktionsgeschwindigkeitsprofil kann durch viele Faktoren, wie beispielsweise in den Reaktionspartnern enthaltene Verunreinigungen, Schwankungen der Rührgeschwindigkeit, der Oberflächenbe-
10 schaffenheit des Reaktionsgefäßes, Schwankungen in der Partikelgröße usw. beeinflusst werden.

Diese Ursachen können während der Pffropfpolymerisation sowohl zu einer Verarmung als auch zu einer Anreicherung der Reaktionsmischung an einem oder
15 mehreren Monomeren führen.

Ein solches Abweichen der Konzentration eines oder mehrerer Monomere von der zu einem gegebenen Zeitpunkt üblichen Konzentration kann jedoch neben Verschlechterungen der Produktqualität auch zu Problemen unter Sicherheitsaspekten (z.B. Gefahr eines unkontrollierten Reaktionsverlaufs wie z.B. "Durchgehen" der Reaktion)
20 führen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur verbesserten Herstellung von Pffropfpolymerisaten vom ABS-Typ nach dem Emulsionsverfahren,
25 worin

5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, eines Monomergemischs enthaltend

A) 50 bis 99 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-Teile mindestens eines
30 Vinylaromaten

- B) 1 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines Comonomers

in Gegenwart von

5

- C) 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pflropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen von $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$

10

polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Verlauf der Reaktion permanent durch die Aufnahme von Raman-Spektren des Reaktionsgemisches überwacht wird und bei Abweichungen vom Sollverhalten korrigierende Maßnahmen eingeleitet werden.

15

Korrigierende Maßnahmen können beispielsweise darin bestehen, dass die Zudosiergeschwindigkeit einzelner oder aller Monomere und/oder des Initiators erhöht oder gesenkt wird.

20

Geeignete Vinylaromaten A) sind beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol sowie kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise p-Methylstyrol und p-Chlorstyrol sowie Gemische dieser Monomere.

25

Geeignete Comonomere B) sind beispielsweise Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

30

Bevorzugte Monomere A) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol und α -Methylstyrol, bevorzugte Monomere B) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, N-Phenylmaleinimid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind A) Styrol und B) Acrylnitril.

5 Geeignete Pfropfgrundlagen C) sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Mischungen hieraus.

10 Geeignete Acrylatkautschuke gemäß C) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf C) anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Mono-

15 meren.

Bevorzugte weitere polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage C) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkyl-

20 ether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Kautschuke als Pfropfgrundlage C sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 30 Gew.-% aufweisen.

Bei der Herstellung von Acrylatkautschuken können zur Vernetzung Monomere mit

25 mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte hetero-

30 cyclische Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinyl-

verbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

5 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

10 Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Pfropfgrundlage C.

15 Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage C zu beschränken.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß C) sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 37 04 657, DE-A 37 04 655, DE-A 36 31 540 und DE-A 36 31 539 beschrieben werden.

20 Bevorzugte Pfropfgrundlagen C) sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß A und B), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente C unterhalb von 10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt <-10°C liegt.

Besonders bevorzugt als Pfropfgrundlage C) ist reiner Polybutadienkautschuk.

30 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage C) beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%. Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage C) wird bei 25°C in

Toluol bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

5 Die Pffropfgrundlage C hat im Allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 1 μm .

10 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Die Pffropfcopolymerisate werden durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt.

15 Die Pffropfpolymerisation kann nach beliebigen Zugabeverfahren durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie so durchgeführt, dass das Monomergemisch enthaltend A) und B) kontinuierlich zur Pffropfgrundlage C) gegeben und polymerisiert wird.

20 Dabei werden bevorzugt spezielle Monomer-/Kautschuk-Verhältnisse eingehalten. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung von Pffropfpolymeren können die Monomeren gleichmäßig über einen definierten Zeitraum oder unter Anwendung beliebiger Dosiergradienten zu dem Kautschuklatex gegeben werden, beispielsweise derart, dass innerhalb der ersten Hälfte der Gesamtmonomerenzudosierzeit 55 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-% der gesamten bei der Pffropfpolymerisation einzusetzenden Monomeren zudosiert werden; der verbleibende Monomeranteil wird innerhalb der zweiten Hälfte der Gesamtmonomerezudosierzeit zudosiert.

30 Als Emulgator können übliche anionische Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sowie

alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäuren verwendet werden. Auch Emulgatoren mit Carboxylgruppen (z.B. Salze von C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure sowie Emulgatoren gemäß DE-A 36 39 904 und DE-A 39 13 509) können prinzipiell eingesetzt werden.

5

Zusätzlich können bei der Pfropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf die Gesamtmonomermenge). Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise Alkylmercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan; dimeres α -Methylstyrol; Terpinolen.

10

Als Initiatoren kommen anorganische und organische Peroxide, z.B. H₂O₂, Di-tert.-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril, anorganische Persalze wie Ammonium-, Natrium- oder Kaliumpersulfat, Kaliumperphosphat, Natriumperborat sowie Redox-Systeme in Betracht.

15

Redox-Systeme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sein können (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 14/1, S. 263 bis 297).

20

Die Polymerisationstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen 25°C und 160°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 90°C.

25

Dabei kann nach üblicher Temperaturführung, z.B. isotherm, gearbeitet werden; vorzugsweise wird die Pfropfpolymerisation jedoch so durchgeführt, dass der Temperaturunterschied zwischen Beginn und Ende der Reaktion mindestens 10°C, vorzugsweise mindestens 15°C und besonders bevorzugt mindestens 20°C beträgt.

30

Besonders bevorzugt durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Pfropfcopolymerisate sind ABS, wie sie z.B. in der DE-A 20 35 390 (=US-A 3,644,574) oder in der DE-A 22 48 242 (=GB-A 1 409 275) bzw. in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind.

5

Besonders geeignete Pfropfcopolymerisate sind auch ABS-Polymerisate, die durch Persulfat-Initiierung oder durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4,937,285 hergestellt werden.

10

Bei der Herstellung von Pfropfpolymerisaten vom ABS-Typ nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Pfropfreaktion vorteilhaft bei einem Monomerenumsatz von 95 % bis 100 % abgebrochen.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil an unpolymersierter Vinylaromatenkomponente A) am Reaktionsgemisch zu jedem Zeitpunkt weniger als 12 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 9 Gew.-%.

20

Um sicherzugehen, dass der Anteil an unpolymersierter Vinylaromatenkomponente A) nicht die genannten Höchstwerte überschreitet (oder der Anteil eines anderen Monomers den gewünschten Bereich verlässt), werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung diese Monomerkonzentrationen mittels Raman-Spektroskopie inline oder online verfolgt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet online eine Vorgehensweise, bei der ein Teil der Reaktionsmischung beispielsweise durch eine Seitenschleife aus dem Reaktionsgefäß abgezweigt, vermessen und anschließend der Reaktionsmischung wieder zugefügt wird. Inline bedeutet, dass die Messung direkt im Reaktionsgefäß stattfindet.

25

30

Hierzu werden während der Pfropfpolymerisation in kurzen zeitlichen Abständen Raman-Spektren des Reaktorinhaltes im Bereich von $\nu_{\min} = -4000 \text{ cm}^{-1}$ (Anti-Stokes-

Bereich) und $\nu_{\max} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ (Stokes-Bereich), bevorzugt $\nu_{\min} = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\max} = 2500 \text{ cm}^{-1}$, besonders bevorzugt $\nu_{\min} = 750 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\max} = 1800 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

Die Häufigkeit der aufgezeichneten Messungen hängt von der Geschwindigkeit des Prozessdatenverlaufs ab. Üblicherweise erfolgen die Aufzeichnungen in Intervallen
5 von 1 Sekunde bis 30 Minuten, vorzugsweise von 10 Sekunden bis 10 Minuten.

Geeignet für die Spektrenaufnahme sind im Prinzip alle kommerziell verfügbaren Raman-Spektrometersysteme, bevorzugt Fourier-Transform- und dispersive Raman-Spektrometer.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die betrachteten Monomerkonzentrationen aus den gemessenen Raman-Spektren nach der Methode der gewichteten Subtraktion wie nachfolgend beschrieben errechnet.

15

Aus den zuvor gemessenen und in digitalisierter Form in einer EDV-Einheit gespeicherten Raman-Spektren $I_{PB}(\nu)$ von Polybutadien (PB), $I_{PS}(\nu)$ von Polystyrol (PS), $I_{PAN}(\nu)$ von Polyacrylnitril (PAN), $I_{STY}(\nu)$ von Styrol (STY) und $I_{ACN}(\nu)$ von Acrylnitril (ACN) und dem aktuellen Spektrum $I(\nu)$ des Reaktorinhaltes werden aus der Bedingung

20

$$\nu_{\max}$$

$$\sum \{I_k(\nu) - [f_{PB} \cdot I_{PB}(\nu) + f_{PS} \cdot I_{PS}(\nu) + f_{PAN} \cdot I_{PAN}(\nu) + f_{STY} \cdot I_{STY}(\nu) + f_{ACN} \cdot I_{ACN}(\nu) + f_k]\}^2$$

$$\nu_{\min}$$

25

= Minimum

die Faktoren f_i errechnet, wobei die Summation über alle Datenpunkte der in gleicher Form digitalisierten Spektren $I_i(\nu)$ erfolgt.

30

Aus den Faktoren f_i werden die Quotienten

$$Q_{PS} = f_{PS}/f_{PB}, Q_{PAN} = f_{PAN}/f_{PB}, Q_{STY} = f_{STY}/f_{PB} \text{ und } Q_{ACN} = f_{ACN}/f_{PB}$$

und mit den zuvor bestimmten Kalibrierfaktoren K die Mengenanteile W von:

- 5 Polystyrol zu Polybutadien: $W_{PS} = K_{PS} * Q_{PS}$
 Polyacrylnitril zu Polybutadien: $W_{PAN} = K_{PAN} * Q_{PAN}$
 Styrol zu Polybutadien: $W_{STY} = K_{STY} * Q_{STY}$
 Acrylnitril zu Polybutadien: $W_{ACN} = K_{ACN} * Q_{ACN}$

- 10 berechnet und daraus nach:

$$M_{PS} = W_{PS} * M_{PB}, M_{PAN} = W_{PAN} * M_{PB}, M_{STY} = W_{STY} * M_{PB} \text{ und } M_{ACN} = W_{ACN} * M_{PB}$$

- 15 die absoluten Mengen von Polystyrol M_{PS} , Polyacrylnitril M_{PAN} , Styrol M_{STY} und Acrylnitril M_{ACN} im Reaktor ermittelt. Die Größe M_{PB} ist während der Reaktion konstant. Die Menge des in den Reaktor eindosierten Polybutadiens ist mittels konventioneller Mengenmessung zu erfassen.

- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden in einem vorgeschalteten Kalibrierschritt die Faktoren K_{PS} , K_{PAN} , K_{STY} und K_{ACN} bestimmt, indem die Raman-Spektren $I_K(v)$ von Mischungen mit bekannten Mengenanteilen aufgenommen werden. Aus der Bedingung

- 25
$$\sum_{v_{min}}^{v_{max}} \{I_K(v) - [f_{PB} * I_{PB}(v) + f_{PS} * I_{PS}(v) + f_{PAN} * I_{PAN}(v) + f_{STY} * I_{STY}(v) + f_{ACN} * I_{ACN}(v) + f_k]\}^2$$

$$= \text{Minimum}$$

- 30 werden die Faktoren f_i errechnet (gewichtete Subtraktion), daraus die Quotienten

$Q_{PS} = f_{PS}/f_{PB}$, $Q_{PAN} = f_{PAN}/f_{PB}$, $Q_{STY} = f_{STY}/f_{PB}$ und $Q_{ACN} = f_{PAN}/f_{PB}$ ermittelt,

aus den bekannten Mengen M die Gewichtsteile W

5

$W_{PS} = M_{PS}/M_{PB}$, $W_{PAN} = M_{PAN}/M_{PB}$, $W_{STY} = M_{STY}/M_{PB}$ und $W_{ACN} = M_{ACN}/M_{PB}$

und gemäß den Gleichungen

10

$K_{PS} = W_{PS}/Q_{PS}$, $K_{PAN} = W_{PAN}/Q_{PAN}$, $K_{STY} = W_{STY}/Q_{STY}$ und $K_{ACN} = W_{ACN}/Q_{ACN}$

die Kalibrierfaktoren K berechnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine verbesserte Reaktions-
sicherheit während des gesamten Verlaufs der Pffropfpolymerisation aus.

15

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Pffropfpolymerisate zeichnen
sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften (wie beispielsweise gute Kerb-
schlagzähigkeiten) bei sehr hoher Reproduzierbarkeit aus.

20

Diese Pffropfpolymerisate eignen sich, vorzugsweise nach Abmischung mit min-
destens einer kautschukfreien Harzkomponente, zur Herstellung von Formteilen,
beispielsweise für Haushaltsgeräte, Kfz-Bauteile, Büromaschinen, Telefonen, Radio-
und Fernsehgerätegehäuse, Möbel, Rohre, Freizeitartikel oder Spielzeug.

25

Als kautschukfreie Harzkomponenten werden vorzugsweise Copolymerisate des
Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50 verwendet, wobei Sty-
rol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat
oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann. Besonders bevorzugt sind solche
Copolymerisate, deren Anteile an eingebauten Acrylnitril-Einheiten unterhalb von

30

30 Gew.-% liegen.

Diese Copolymerisate besitzen vorzugsweise gewichtsmittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 20 000 bis 200 000 bzw. Grenzviskositäten $[\eta]$ von 20 bis 110 ml/g (gemessen in Dimethylformamid bei 25 °C).

5

Einzelheiten zur Herstellung dieser Copolymerisate sind beispielsweise in der DE-A 24 20 358 und der DE-A 27 24 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation hergestellte Vinylharze haben sich besonders bewährt. Die Copolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung zugesetzt werden.

10

Außer aus Vinylmonomeren aufgebauten Thermoplastharzen ist auch die Verwendung von Polykondensaten z.B. aromatischen Polycarbonaten, aromatischen Polyester carbonaten, Polyestern, Polyamiden als kautschukfreie Harzkomponenten in den erfindungsgemäßen Formmassen möglich.

15

Im Folgenden wird die Erfindung durch Beispiele verdeutlicht, ohne sie jedoch auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1

5 (Erfindungsgemäß, Simulation eines Ausfalls der Initiator dosierung mit permanenter Überwachung durch Aufnahme von Raman-Spektren und korrigierende Maßnahmen bei Abweichungen vom Sollverhalten)

10 42 Gew.-Teile eines Monomergemisches aus Styrol und Acrylnitril (Gew.-Verhältnis 67,5 : 32,5) und 0,15 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan werden innerhalb von 6 h bei 62°C zu 58 Gew.-Teilen (gerechnet als Feststoff) eines Polybutadienlatex (Feststoffgehalt ca. 30 Gew.-%, mittlere Teilchengröße d_{50} ca. 350 nm) dosiert. Parallel dazu werden 16,2 Gew.-Teile einer 7,4 % wässrigen Emulgatorlösung (Natriumsalz von Dresinate 731® der Abieta Chemie, Gersthofen, Deutschland) zudosiert. Der Reaktionsverlauf wird permanent durch Aufnahme von Raman-Spektren verfolgt. Nachdem die Raman-Spektren einen Anstieg von monomerem Styrol im Reaktionsgemisch auf über 8 Gew.-% (bezogen auf Polybutadien) an-
15 zeigten, wird der Monomerenzulauf gestoppt und 0,25 Gew.-Teile Kaliumpersulfat (in Form einer 2,5 %igen wässrigen Lösung) zugesetzt. Nach Abfall des Gehaltes an monomerem Styrol im Reaktionsgemisch auf unter 6 Gew.-% (bezogen auf Polybutadien) wird die Monomerendosierung weitergeführt und eine 3-stündige
20 Dosierung von 0,25 Gew.-Teilen Kaliumpersulfat (in Form einer 2,5 %igen wässrigen Lösung) gestartet.

Die Gesamtreaktionszeit beträgt 9 h (6 h Reaktionszeit + 3 h Nachrührzeit bei 70°C), der Reaktionsverlauf (ermittelt über Raman-Spektroskopie) ist in Abb.1 dargestellt.

25

Beispiel 2

(Vergleichsversuch, Simulation eines Ausfalls der Initiator-
dosierung ohne permanente Überwachung durch Aufnahme von Raman-Spektren und ohne korrigierende
5 Maßnahmen bei Abweichungen vom Sollverhalten)

Versuch 1 wird wiederholt, wobei der Anstieg des monomeren Styrols im Reaktions-
gemisch bis auf 20 Gew.-% (bezogen auf Polybutadien) erfolgt, bevor durch Zugabe
von Kaliumpersulfatlösung die Polymerisation ausgelöst wird. Die sonstigen Reak-
10 tionsbedingungen bleiben unverändert. Zur Illustration ist der Reaktionsverlauf (er-
mittelt über Raman-Spektroskopie) in Abb. 2 dargestellt.

Beispiel 3

15 (Vergleichsversuch, Simulation eines Reaktionsverlaufs ohne Ausfall der Initiator-
dosierung, Referenzversuch für gewünschten Reaktionsverlauf)

Versuch 1 wird wiederholt, wobei vom Anfang an parallel zur Monomerendosierung
eine Dosierung der Kaliumpersulfat-Lösung erfolgt. Die sonstigen Reaktionsbedin-
20 gungen bleiben unverändert.

Zur Illustration ist der Reaktionsverlauf (ermittelt über Raman-Spektroskopie) in
Abb. 3 dargestellt.

Untersuchung und Ausprüfung der aus den Beispielen 1 bis 3 resultierenden Produkte

5 Zur elektronenmikroskopischen Charakterisierung werden Latexprouben entnommen und nach Kontrastierung mit Osmiumtetroxid vermessen. Die in den Abbildungen 4, 5 und 6 dargestellten Morphologien zeigen, dass nur bei Überwachung des Reaktionsverlaufes durch Ramanspektroskopie und Durchführung korrigierender Maßnahmen eine Morphologie erhalten wird (Abb. 4, Produkt aus Beispiel 1, gleichmäßige Pfropfhülle), die der des Referenzversuches (Abb. 6, Produkt aus Beispiel 3) entspricht. Bei Nichtüberwachung und Auftreten von Fehldosierungen entsteht ein Produkt mit ungleichmäßiger Pfropfhülle (Abb. 5, Produkt aus Beispiel 2).

15 Die aus den Beispielen 1 bis 3 resultierenden Pfropfkautschuklatices wurden nach Zugabe eines phenolischen Antioxidans jeweils mit einer Magnesiumsulfat/Essigsäure-Mischung ausgefällt, wonach die resultierenden Pfropfpulver mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 70°C getrocknet wurden.

20 Unter Verwendung dieser Pfropfkautschukpulver wurden in Tabelle 1 angegebenen Mischungen in einem Innenknetter hergestellt und durch Spritzgießen zu Prüfkörpern verarbeitet.

25 Dabei wurde als feinteiliger Pfropfkautschuk ein Produkt mit einem Polybutadiengehalt von 50 Gew.-% und einer aufgepfropften Styrol/Acrylnitril-Copolymer-Menge von 50 Gew.-% (Styrol:Acrylnitril-Verhältnis 73:27) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von ca. 120 nm eingesetzt.

Als SAN-Harz wurde ein Produkt mit einem mittleren Molekulargewicht \bar{M}_w von ca. 85 000 (Styrol:Acrylnitril-Verhältnis 72:28) verwendet.

30 Alle Compounds enthielten als Additive 2 Gew.-Teile Ethylendiaminbissstearylamid und 0,15 Gew.-Teile eines Silikonöls.

Die Ermittlung der Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (a_k^{RT} , Einheit: kJ/m^2) erfolgte gemäß ISO 180/1A, die thermoplastische Fließfähigkeit (MVI, Einheit: $\text{cm}^3/10 \text{ min}$) wurde nach DIN 53 735 U bestimmt.

5

Die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Prüfwerte zeigen, dass bei Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Pfropfkautschuks Produkteigenschaften resultieren, die dem Referenzmaterial sehr ähnlich sind.

Tabelle 1: Zusammensetzungen und Prüfdaten der untersuchten Formmassen

Pfropfkautschuk aus Beispiel 1 [Gew.-Teile]	Pfropfkautschuk aus Beispiel 2 [Gew.-Teile]	Pfropfkautschuk aus Beispiel 3 [Gew.-Teile]	feinteiliger Pfropfkautschuk [Gew.-Teile]	SAN-Harz [Gew.-Teile]	a_k^{RT} (kJ/m ²)	MVR (cm ³ / 10 min)
18	-	-	12	70	16,6	35,4
-	18	-	12	70	14,9	34,5
-	-	18	12	70	16,0	36,3

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten vom ABS-Typ nach dem Emulsionsverfahren, worin

5

5 bis 95 Gew.-%, eines Monomergemischs enthaltend

A) 50 bis 99 Gew.-Teile mindestens eines Vinylaromaten

B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens ein Comonomer

10

in Gegenwart von

C) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $<10^{\circ}\text{C}$,

15

polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Verlauf der Reaktion permanent durch die Aufnahme von Raman-Spektren des Reaktionsgemisches überwacht wird und bei Abweichungen vom Sollverhalten korrigierende Maßnahmen eingeleitet werden.

20

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei aus den Raman-Spektren mittels gewichteter Subtraktion die Monomerkonzentrationen ermittelt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei der Anteil an unpolymerisierter Vinylaromatenkomponente A) im Reaktionsgemisch zu jedem Zeitpunkt weniger als 12 Gew.-% beträgt.

25

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei der Vinylaromat A) Styrol, das Comonomer B) Acrylnitril und die Pfropfgrundlage C) ein Polybutadienkautschuk ist.

30

Verfahren zur verbesserten Herstellung von Pfropfpolymerisaten

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymeren vom ABS-Typ unter Verwendung der Raman-Spektroskopie zur Ermittlung von Abweichungen vom vorgegebenen Sollreaktionsverlauf.

Abb. 1

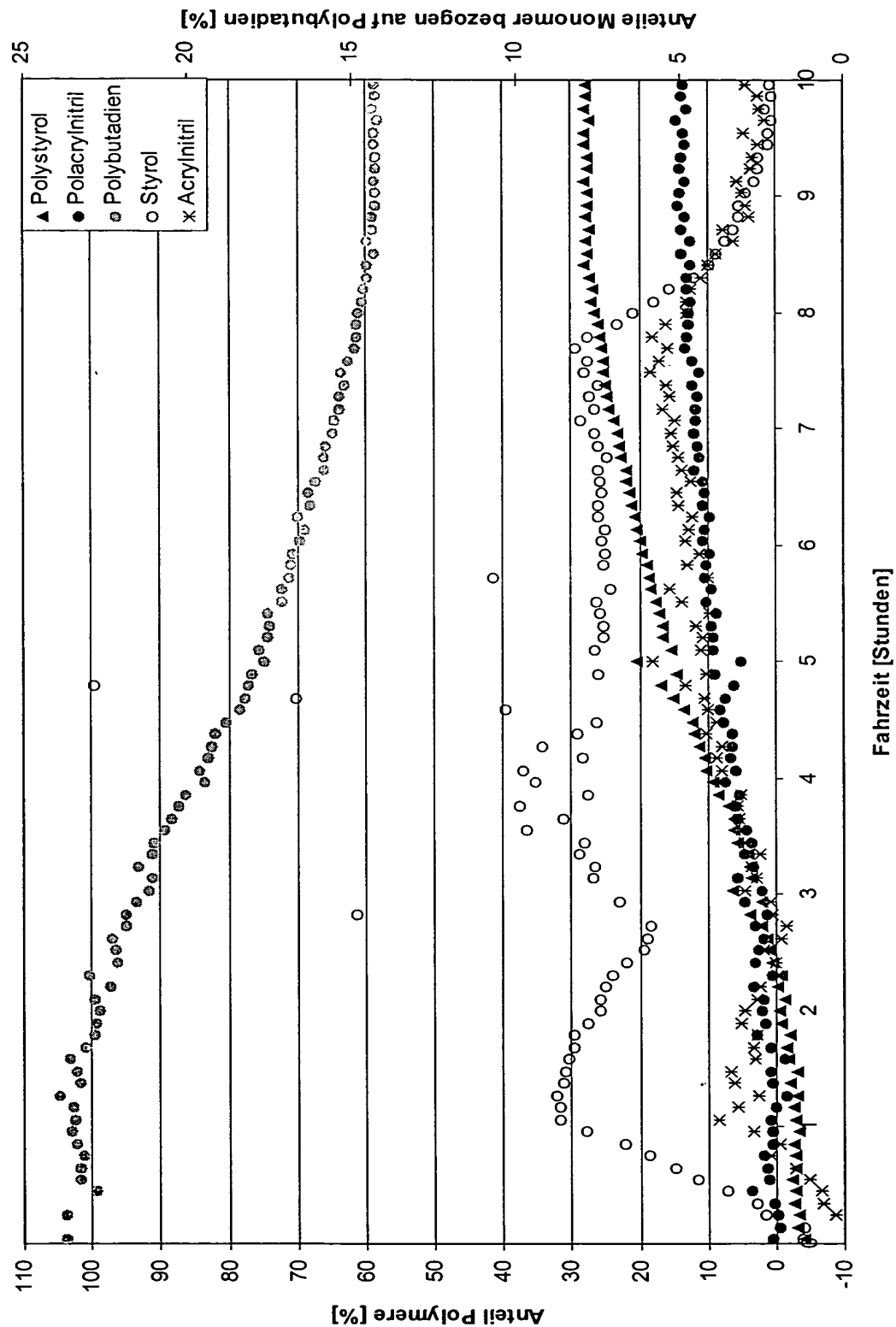


Abb. 2

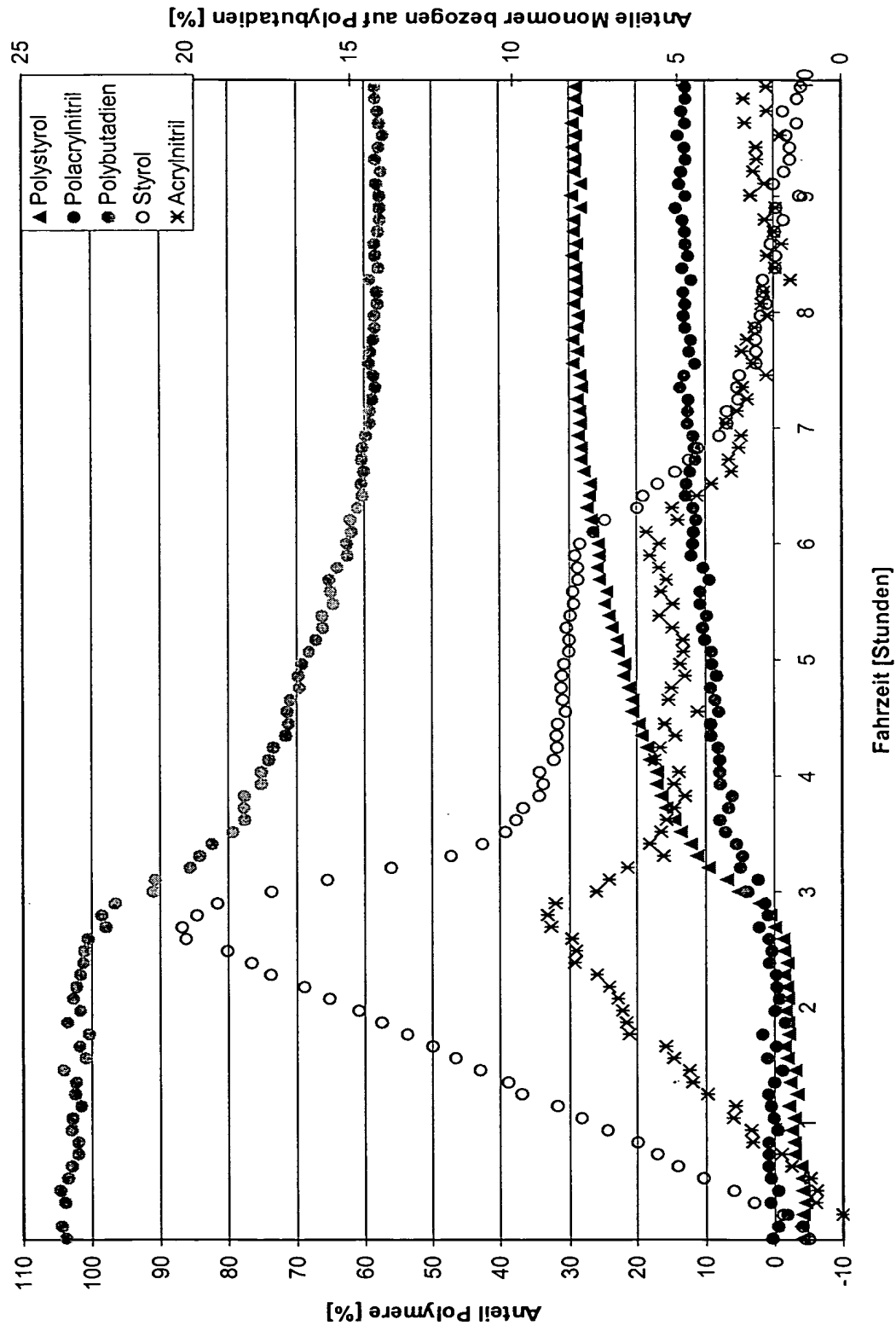


Abb. 3

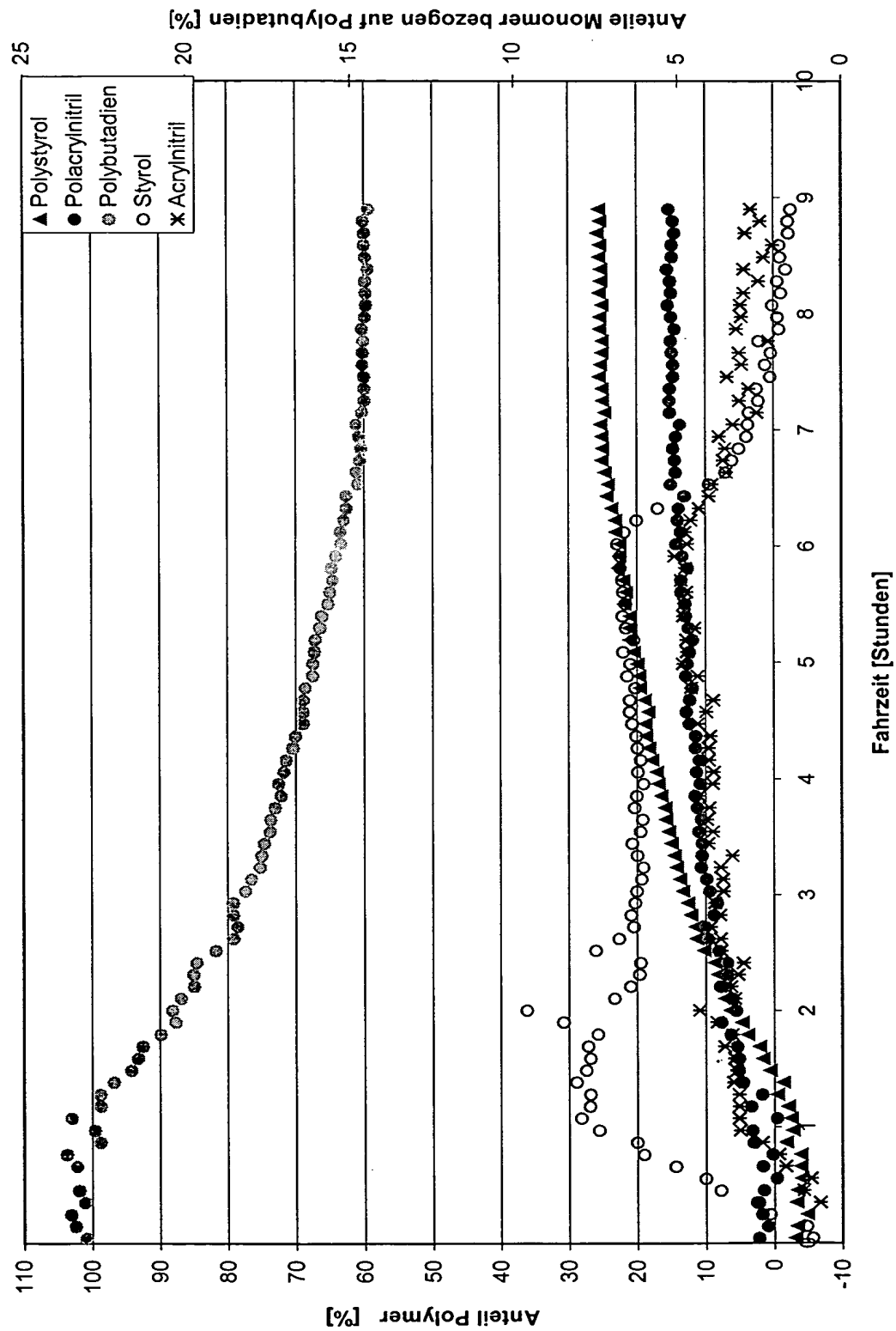


Abb. 4

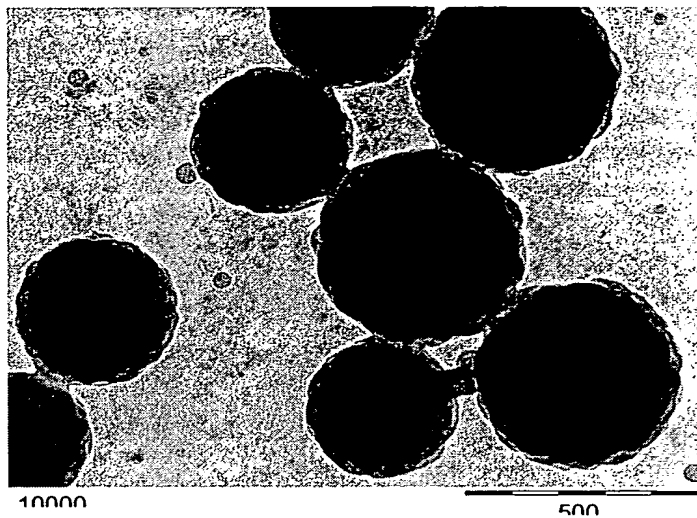


Abb. 5

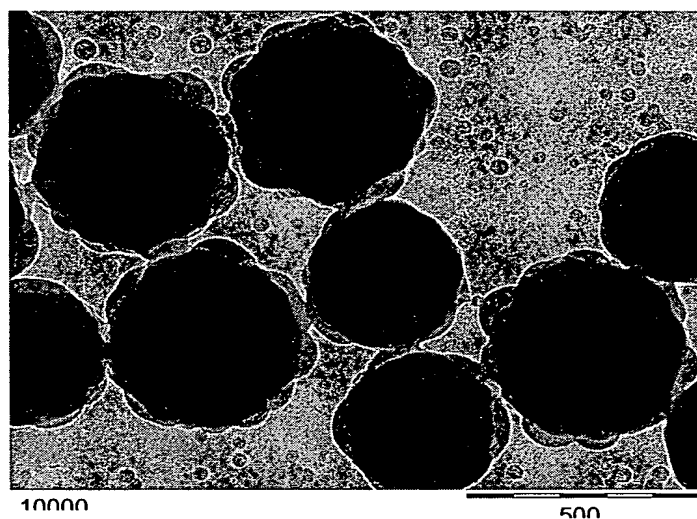


Abb. 6

